

Express Mail Label No. EV667961488US

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant: Min-hyung LEE, et al. )  
)  
)  
For: NOVEL METHOD FOR PREPARING STYRENIC )  
OLEFINS )

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450


Dear Sir:

Applicants hereby claim the benefits of the filing date of October 13, 2003 to Korean Patent Application No. 10-2003-0071139 under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

If any fees are due with regard to this claim for priority, please charge them to Deposit Account No. 06-1130 maintained by Applicants' attorneys.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By   
Soonja BAE  
Ltd. Recognition No. L0017  
Cantor Colburn LLP  
55 Griffin Road South  
Bloomfield, CT 06002  
PTO Customer No. 23413  
Telephone: (860) 286-2929  
Facsimile: (860) 286-0115

Date: November 16, 2005



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출 원 번 호 : 특허출원 2003년 제 0071139 호  
Application Number : 10-2003-0071139

출 원 년 월 일 : 2003년 10월 13일  
Date of Application : OCT 13, 2003

출 원 인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) : LG CHEM. LTD.

2004 년 10 월 25 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

4류영] 특허출원서  
 권리구분] 특허  
 수선처] 특허청장  
 제출일자] 2003.10.13  
 발명의 명칭] 스티렌계 올레핀의 새로운 제조 방법  
 발명의 영문명칭] New Method for the Preparation of Styrenic Olefins  
 출원인]  
 [명칭] 주식회사 엘지화학  
 [출원인코드] 1-2001-013456-3  
 대리인]  
 [성명] 조인제  
 [대리인코드] 9-1999-000606-6  
 [포괄위임등록번호] 2002-060700-2  
 발명자]  
 [성명의 국문표기] 이민형  
 [성명의 영문표기] LEE,Min Hyung  
 [주민등록번호] 740803-1910329  
 [우편번호] 302-222  
 [주소] 대전광역시 서구 삼천동 국화아파트 601-303  
 [국적] KR  
 발명자]  
 [성명의 국문표기] 이선우  
 [성명의 영문표기] LEE,Sun Woo  
 [주민등록번호] 690208-1109117  
 [우편번호] 305-728  
 [주소] 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 104동 602호  
 [국적] KR  
 발명자]  
 [성명의 국문표기] 정유미  
 [성명의 영문표기] JEONG,You Mi  
 [주민등록번호] 671103-2047733  
 [우편번호] 305-340

대전광역시 유성구 도룡동 381-42 LG화학아파트 5동 303호  
KR

류진영  
RYU, Jin Young  
710820-2120722  
607-110  
부산광역시 동래구 명장동 우지개아파트 A동 605호  
KR

박도연  
PARK, Doh Yeon  
780603-1400522  
300-130  
대전광역시 동구 판암동 436-8  
KR

청구  
특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심을 청구합니다. 대리인 조인제 (인)

20	면	29,000	원
5	면	5,000	원
0	건	0	원
16	항	621,000	원
655,000		원	

1. 요약서·명세서(도면) 1통

#### [요약서]

#### [약]

본 발명은 스티렌계 올레핀의 제조방법에 관한 것으로, 반응기에 촉매와 용매를 투입하고 승온시켜 환류 상태를 형성하는 환류 형성단계; 상기 환류 형성단계들 거 반응기에 알코올 출발물질을 적가 깔대기(dropping funnel)를 통해 적가하는 알코 출발물질 적가단계; 상기 알코올 출발물질 적가들 통해 형성되는 물을 반응기로부터 제거하는 물 제거단계; 및 상기 단계들을 통해 생성된 스티렌계 올레핀을 정제하 정제단계들 포함하여 이루어지며, 스티렌계 올레핀의 제조시 발생하는 부생성물을 최소화하고, 다양한 치환체가 도입된 스티렌계 올레핀을 제조함과 동시에 그 수율을 일 수 있는 효과가 있다.

#### [특언어]

스티렌, 알킬 스티렌, 1-알킬페닐-에탄올, 탈수 반응

【명세서】

발명의 명칭】

스티렌계 올레핀의 새로운 제조 방법(New Method for the Preparation of  
renic Olefins)

발명의 상세한 설명】

발명의 목적】

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 스티렌계 올레핀의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 촉매  
용매를 투입하고 승온 시킨 후 알코올 탈수반응을 진행하여 스티렌계 올레핀의 제  
시 발생하는 부생성물을 최소화하고, 다양한 치환체가 도입된 스티렌계 올레핀을  
조함과 동시에 그 수율을 높일 수 있는 스티렌계 올레핀의 제조방법에 관한 것이다

스티렌 및 스티렌계 올레핀은 의약품, 천연물 등의 유기합성 분야에서부터 일상  
활 및 산업 분야에서 광범위하게 이용되는 폴리스티렌계 수지의 제조에 이르는 다  
한 용도로 사용되고 있는 핵심적인 물질이다. 특히, 스티렌계 올레핀을 이용한 폴  
스티렌계 수지의 제조는 공업적으로 매우 중요하여 활발한 연구가 진행되고 있다.

그 대표적인 예로는 무경형의 폴리스티렌(PS) 수지와 결정성, 동일 배열 수지인  
1,4-디오락틱 폴리스티렌(SPS)을 포함하는 단독 중합체로부터 아크릴로니트릴-부타디  
-스티렌(ABS) 수지, 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS) 수지, 아크릴로니트릴-스티렌-아

멀레이트 (ASA) 수지 그리고 스티렌-부타디엔 라텍스 (SB Latex) 등에 이르는 공중합  
가 있다.

따라서, 이와 같은 다양한 폴리스티렌계 수지의 제조와 이들의 물성 변화 연구  
위해, 스티렌 및 새로운 스티렌계 올레핀의 제조는 지속적으로 연구되고 있으며 다  
한 제조 방법들이 보고되고 있다.

일반적으로 알려진 스티렌의 제조 방법은 에틸벤젠을 출발물질로 사용한다. 이  
같은 방법은 1-페닐-에탄올을 중간 단계에서 얻어 이를 적당한 탈수촉매를 이용하  
탈수시켜 스티렌으로 전환시키는 방법이다. 그래서 대부분의 기술은 1-페닐-에탄  
올 탈수시켜 스티렌을 얻는 방법에 초점을 두고 있다.

현재까지 알려진 1-페닐-에탄올을 탈수시키는 방법은 가스상과 액상 모두에서  
행될 수 있으며, 두 환경 모두에 사용하기 적합한 촉매로는 불균일 탈수 촉매가 있  
며 산성 물질을 포함한다.

불균일 탈수 촉매로 주로 이용되는 촉매는 성형 알루미나가 대부분이며 1-페닐-  
탄올의 탈수 반응에서는 가장 많이 사용되고 있다. 탈수 조건은 보통 액상 탈수의  
우 100 내지 300℃의 반응 온도를 포함하고 가스상 탈수의 경우 210 내지 330℃의  
응 온도를 포함하며 압력은 보통 0.1 내지 10기압 범위이다.

국제특허공보 제99/58,480호에서는 상기와 같은 조건 하에서 촉매 입자 크기에  
른 탈수 반응에 대해 보고하고 있으며 미국공개특허공보 제3,526,674호에서는 유사  
알루미나 촉매 및 다양한 산성 촉매 하에서의 탈수 반응을 보고하고 있다.

지만, 상기 보고에서는 높은 스티렌 전환율이 고온 (200℃이상) 반응에서만 가능

였으며 특히 스티렌 이외의 페닐 고리에 치환기를 지니는 다양한 스티렌계 올레핀 제조에 관한 보고는 전무하였다.

유일 촉매의 경우 액상 탈수 공정에만 적용 가능하며 촉매로는 p-톨루엔설폰산 (para-toluenesulfonic acid)이 널리 사용된다. 액상 조건에서 1-페닐-에탄올을 스티렌으로 변환시키는 탈수 반응을 온화한 조건으로 실행하는 예로서 실리카겔에 금속화 물질을 흡착시켜 촉매로 사용한 예가 보고되어 있다 (J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1989, 707; Tetrahedron Letters, 1987, 28, 4565). 이 논문들에 제시된 방법을 이용하여 알코올의 탈수화 반응을 실행했을 때, 대부분의 경우 반응 수율이 높지 않았으며 (50%이하) 부생성물이 상당량 생성되는 단점이 있었다.

상기 예시한 탈수 반응을 통한 스티렌 제조 방법을 치환기가 도입된 새로운 스티렌계 올레핀의 제조 방법에 이용하였을 경우 에테르 형태의 이합체나 올리고스티렌 등의 부생성물이 과량 생성되고 이 부생성물은 최종 생성물인 스티렌계 올레핀과의 리 정제가 어려워 경제적으로 많은 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 스티렌계 올레핀의 제조시 발생하는 부생성물을 최소화하고, 다양한 치환체가 도입된 스티렌계 올레핀을 제조함 동시에 그 수율을 높일 수 있는 스티렌계 올레핀의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 다양한 치환체가 도입된 스티렌계 올레핀을 제공하는 것을 목적으로 한다.



본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두  
성될 수 있다.

#### 발명의 구성 및 작용)

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

반응기에 촉매와 용매를 첨가하고 승온시켜 환류 상태를 형성하는 환류 형성단  
: 상기 환류 형성단계를 거친 반응기에 알코올 출발물질을 적가 깔대기 (dropping  
one)를 통해 적가하는 알코올 출발물질 적가단계; 상기 알코올 출발물질 적가들  
해, 형성되는 물을 반응기로부터 제거하는 물 제거단계; 및 상기 단계들을 통해 생  
된 스티렌계 올레핀을 정제하는 정제단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하  
스티렌계 올레핀의 제조방법을 제공한다.

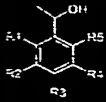
상기 촉매는 아세트산, 할로아세트산, 인산, 염산, 황산, 탄소수 1 내지 20의  
킬술폰산, 아릴술폰산, 알킬아릴술폰산, 할로아릴술폰산, 알킬할로아릴술폰산, 알  
카르복실산, 아릴카르복실산, 할로알킬카르복실산, 할로아릴카르복실산 및 알킬할  
아릴카르복실산으로 이루어진 군으로부터 1 이상 선택될 수 있다.

상기 촉매는 알코올 출발 물질에 대하여 0.1 내지 50몰%일 수 있다.

상기 용매는 탄소수 1 내지 20의 알칸, 시클로알칸, 아렌, 알킬아렌, 할로알칸,  
로시클로알칸, 할로아렌, 알킬할로아렌으로 이루어진 군으로부터 1 이상 선택될 수  
다.

상기 알코올 출발물질은 하기 화학식 1의 물질일 수 있다.

화학식 1)



상기 알코올 중반물질은 0.05 내지 10wt%일 수 있다.

상기 용액 형성단계에서 반응 온도는 50 내지 250℃일 수 있다.

상기 알코올 중반물질 적기단계에서 최종 적기 시간은 0.1 내지 4시간일 수 있다.

상기 알코올 중반물질 적기단계에서 최종 적기 후 연장된 반응 시간은 4시간 이하일 수 있다.

상기 물 제거단계는 증류 방법 및/또는 건조제를 사용하는 방법으로 이루어질 수 있다.

상기 건조제는 무수 망설미그네슘 (MgSO<sub>4</sub>), 무수 망설칼슘 (CaSO<sub>4</sub>), 무수 염화마그네슘 (MgCl<sub>2</sub>), 무수 염화칼슘 (CaCl<sub>2</sub>), 알루미늄 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 및 실리카겔 (SiO<sub>2</sub>)로 이루어진 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.

상기 정제단계는 증류방법 및/또는 알루미늄 또는 실리카겔 관을 통과시키는 방법으로 이루어질 수 있다.

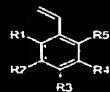
상기 증류방법은 탈출증류방법 및/또는 진공증류방법으로 이루어질 수 있다.

상기 증류방법에서 온도는 100 내지 400℃일 수 있다.

상기 증류방법에서 진공도는 0.5 내지 10<sup>-4</sup> 기압일 수 있다.

또한, 본 방법은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 하기 화학식 2의 화합물을  
공한다.

화학식 2



상기 화학식 1 및 2의 R1, R2, R3, R4 및 R5는 동일식 내에서 각각 독립적으로  
는 동시에, 수소원자, 알킬렌기, 히드록시기, 티오르기, 이민기, 탄소수 1 내지 20  
알킬기, 시클로알킬기, 알로알킬기, 알킬알렌기, 알릴알렌기, 알콕시기, 알킬티오  
기, 알킬아민기, 탄소수 6 내지 40의 이렌기, 알로아릴기, 아릴알렌기,  
알아릴기, 아릴알렌기, 알릴아릴기, 아릴알킬알렌기, 아릴옥시기, 아릴티오르기 및  
알아민기로 이루어진 군으로부터 1개씩 선택할 수 있다.

이하, 본 방법에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 방법은 기존 및 새로운 스티렌계 올레핀을 높은 수율로 대량으로 제공하는  
을 목적으로 하기 반응식 1과 같이 사용되는 촉매형과 용매형 에 따라 무생성물을  
소화할 수 있는 새로운 스티렌계 올레핀의 제조방법을 제공하는 것이다.

# 반응식 11



상기 반응식에서 S는 반응 용매, C는 산성 촉매, T는 반응 온도를 나타낸다.

상기 반응식에서 R1, R2, R3, R4 및 R5는 통상식 내에서 각각 독립적으로 또는-  
 사에, 수소원자, 알코올기, 이도옥시기, 티오알기, 이민기, 탄소수 1 내지 20의 알  
 기, 치환알킬기, 알코알킬기, 알킬알킬기, 알킬알킬기, 알킬알킬기, 알킬알킬기, 알  
 기, 탄소수 6 내지 40의 알킬기, 알코알킬기, 알킬알킬기, 알킬알킬기, 알  
 기, 알킬알킬기, 알킬알킬알킬기, 알킬알킬기, 알킬알킬기 및 알킬알킬기  
 이진 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.

본 발명의 상기 반응식 1은 벤젠 고리에 치환된 1-메틸-에탄올을 산성 촉매를  
 용하여 용액상에서 탄소 반응시켜 치환된 스티렌계 올레핀의 제조 과정을 나타내고  
 다. 기존의 반응법에서는 상기된 물질내 탄소반응 과정이 용액상에 이미 존재하는  
 고온 중반응물의 치환반응에 의해 에테르 형태의 이온체가 생성되거나, 반응이 진  
 행에 따라 스티렌계 올레핀의 농도가 증가함으로써 또는 열장된 반응 시간 동안 이  
 에 산성 촉매에 의해 폴리올리핀 형태로의 낮은 수율을 보인다고 알려져 있다.

이와 같은 부반응을 극복하기 위해서는 초기 반응기 내의 알코올 중반응물의 영  
 적제 존재에 이며 이들은 촉매의 공비로 반응에 스티렌계 올레핀으로 전환되어  
 된다. 또한, 반응기 내의 촉매를 일정 밀도에 유지되므로 가해지는 알코올의

이 촉매량을 너무 초과하게 되면 부반응이 일어날 가능성이 높아지므로 알코올의도를 일정하게 유지해줄 필요가 있다.

그리고, 시간이 지남에 따라 생성되는 스티렌계 올레핀의 양이 많아지므로 즉, 티렌계 올레핀의 농도가 높아지므로 촉매에 의한 폴리고머화 반응을 막기 위해서는 용되는 용매량을 조절하여 스티렌계 올레핀의 최종 농도가 상승하는 것을 막이줘야며, 반응시간 또한 최소화하여 생성물이 부반응을 일으키지 않도록 해야 한다.

마지막으로, 상기 반응에서 부산물로 생성되는 물은 촉매 하에서 스티렌계 올레핀과 반응하여 상기 반응식 1의 역반응으로 진행하여 알코올 출발물질로 전환되어 상 언급된 부반응을 초래할 수 있기 때문에 반응시 생성되는 물은 지속적으로 제거해야 한다.

상기와 같은 문제점을 해결하고 높은 수율로 대량으로 스티렌계 올레핀을 제조기 위해, 본 발명은 반응기에 촉매와 용매를 미리 가하고 승온시켜 환류 조건으로 쉰 후, 알코올 출발 물질을 적가 깔대기(dropping funnel)를 통해 천천히 그리고 정속도와 시간 동안 적가하면서 한편으로 생성되는 물을 반응기로부터 제거해 줌으로써 이루어진다. 또한, 반응 후 생성된 스티렌계 올레핀은 정제된다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 사용되는 촉매의 양은 알코올 출발물질에 하여 0.1 내지 50mol%가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10mol%이다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 사용되는 용매의 양은 출발 물질인 알코올 양으로부터 계산된다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 알코올 출발물질은 반응용매에 녹여서 사되며 반응용매에서의 용해도에 따라 그 사용량이 달라질 수 있으나 0.05 내지 10M 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2M이다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 반응온도는 사용되는 용매의 끓는점에 따를 수 있으나, 바람직하게는 50 내지 250℃범위이다. 더욱 바람직하게는 50 내지 150℃이다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 알코올 출발물질은 반응기 내로 기급적 일속도로 적가되어야 하며 최종 적가 시간은 0.1 내지 4시간이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2시간이다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 알코올 출발 물질의 최종 적가 후 연장된 응시간은 0 내지 4시간이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0 내지 0.5시간이다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 반응시 생성되는 부산물인 물의 제거는 증류 통하거나 미리 넣어준 건조제(drying agent)를 이용함으로써 이루어진다. 바람직한 건조제로는 무수 황산마그네슘( $MgSO_4$ ), 무수 황산칼슘( $CaSO_4$ ), 무수 염화마그네슘( $MgCl_2$ ), 무수 염화칼슘( $CaCl_2$ ), 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 실리카겔( $SiO_2$ ) 등이 가능하다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 상기 반응이 끝난 후 반응 용액의 용매는 증류를 통해 제거되며 남아있는 스티렌계 올레핀 생성물은 (1) 증류를 통해 정제되거나, (2) 알루미늄 또는 실리카겔 판을 통해 걸러서 정제될 수 있다.

상기의 증류법에는 단순 증류와 진공 증류가 바람직하며 더욱 바람직하게는 진공 증류가 가능하다. 단순 증류와 진공 증류시 온도는 스티렌계 올레핀의 끓는점에

라 변화될 수 있으며 바람직하게는 100 내지 400℃이며 진공도는 0.5 내지  $10^{-6}$  기이 바람직하다.

이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### [실시예 1] 화학식 3의 스티렌의 제조

플루엔이 함유된 two-neck 플라스크에 적정량의 para-플루엔술포산을 녹이고 an-Stark trap과 격자 깔대기(dropping funnel)를 각각 설치하였다. 다음으로, 부된 격자 깔대기(dropping funnel)에는 1.0M 농도의 1-페닐-에탄올 플루엔 용액을 하였다. 외부 가열을 통해 플루엔 용액의 온도를 승온시켜 환류 상태를 확인한 후, 격자 깔대기(dropping funnel)를 통해 천천히 그리고 일정 속도와 시간 동안 알코올 액을 적가하였다.

적가가 끝난 후, 즉시 가열을 멈추고 반응기의 온도를 낮추었다. 무수 황산마그슘을 가하고 거른 뒤, 회전증발기를 통해 플루엔 용액을 모두 없앴다. 얻어진 정제되지 않은(crude) 오일을 다시 헥산에 녹여 대략 1.0M 농도로 맞추었다. 미리 준비한 1%성화 된 알루미늄(alumina)가 채워진 판을 통해 상기 헥산 용액을 거르고 진공 하에서 말려서 하기 화학식 3의 무색 투명한 스티렌을 제조하였다.

화학식 3]



여기 표 1은 각 반응 조건에 따른 스티렌의 생성 수율을 나타내고 있다.

표 1

Run	Time (hr)	Temp (°C)	Pressure (atm)	Yield (%)
1	1	110	1	95
2	1	110	2	95
3	1	110	3	95
4	1	110	4	95

상기 표 1의 결과와 같이, 0.2M 전체 반응 용액 농도 하에서 알코올 대비 5mol% para-톨루엔술폰산 촉매를 사용하고 1시간 넘짓 동안 110°C에서 알코올 증발압을 적기하고 곧바로 반응 종결시켰을 때, 95%이상의 아주 높은 스티렌 제조 수율을 얻을 수 있었다 (Run 3). 또한, 동일 조건 하에서 반응 열을 빨리 반응시켰을 경우에 유사한 높은 수율을 보였다. (Run 4)

#### [실사에 2] 화학식 4의 para-n-부틸 스티렌의 제조

1-(para-n-부틸페닐)-에탄올을 이용하여 상기 실사에 1과 같이 반응시키되 하기 표 2에서의 같은 반응 조건으로 실시하여, 하기 화학식 4의 스티렌을 제조하였다.

화학식 4



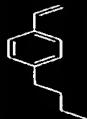


표 2)

실험 번호	원료 비율	반응 온도	반응 시간	수율	분리 수율	순도	비율
1	1:1	100	24	100	100	99.9	1:1
2	1:1	100	24	100	100	99.9	1:1
3	1:1	100	24	100	100	99.9	1:1
4	1:1	100	24	100	100	99.9	1:1
5	1:1	100	24	100	100	99.9	1:1

상기 표 2의 결과와 같이, para-n-부틸 스티렌의 제조는 상기 실시예 1의 스티렌 제조와는 달리 가해진 para-톨루엔술폰산의 양을 다소 줄였을 경우 수율이 형성되었다 (Run 4).

#### [실시예 3] 화학식 5의 para-n-헥산 스티렌의 제조

1-(para-n-헥실페닐)-에탄올을 이용하여 상기 실시예 1과 같이 반응시키되 하기 표 3에서의 같은 반응 조건으로 실시하여 하기 화학식 5의 스티렌을 제조하였다.

화학식 5)

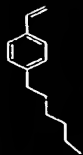


표 3]

구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분
구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분
구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분
구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분	구분

참고 표 3의 결과와 같이, para-에틸 스티렌의 제조는 실시예 2와 유사한 결과를 나타냈으며, 반응 용액의 농도와 반응 시간을 절반으로 줄였을 경우 높은 반응을 나타냈다.

#### [실시예 4] 화합물 6의 para-치환로에틸 스티렌의 제조

1-(para-치환로에틸페닐)-에탄올을 이용하여 참고 실시예 1과 같이 반응시키되 참고 표 3에서의 같은 반응 조건으로 실시하여 하기 화합물 6의 스티렌을 제조하였다

#### 화합물 6



표 4]

Table 4. Results of the polymerization of styrene in the presence of 4-vinylbicyclohexylbenzene

Run	[Styrene] mol/L	[4-Vinylbicyclohexylbenzene] mol/L	[Catalyst] mol/L	[Solvent] mol/L	[Temperature] °C	[Time] h	[Polymer] g
1	0.5	0	0.001	0.5	70	24	0.1
2	0.5	0.01	0.001	0.5	70	24	0.2
3	0.5	0.02	0.001	0.5	70	24	0.3
4	0.5	0.05	0.001	0.5	70	24	0.4
5	0.5	0.1	0.001	0.5	70	24	0.5

상기 표 4의 결과와 같이, para-시클로헥실 스티렌의 제조는 상기 실시예 2와  
 시한 경험을 보였으나 더 적은 양의 para-톨루엔술포늄염을 사용했을 경우 수율이 높  
 나타났으며 (Run 3), 알코올 용매농도의 초기 농도와 사용량을 증가시키도 최종 수  
 은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다 (Run 4와 5).

#### [실시예 5] 화학식 7의 para-2-노르보닐 스티렌의 제조

1-(para-(2-노르보닐)페닐)-에탄올을 이용하여 상기 실시예 1과 같이 반응시키  
 하기 표 5에서의 같은 반응 조건으로 실시하여, 하기 화학식 7의 스티렌을 제조하  
 다.

#### [화학식 7]



표 5)

표 5) 4-비닐스티렌의 제조에 관한 실험 결과							
실험 번	반응 온도 (°C)	반응 시간 (hr)	반응 매질	반응 용량 (g)	생성물 수율 (%)	생성물 순도 (%)	비고
1	100	2	벤젠	10	85	95	
2	100	4	벤젠	10	90	98	

상기 표 5의 결과와 같이, para-2-노르모넬 스티렌의 제조는 상기 실시예 4와  
이 같은 양의 para-플루오렌술폰산을 사용하였을 때 수율이 높게 나타났다 (Run 2).

#### [실시예 6] 외위식 8의 para-페닐 스티렌의 제조

1-(비페닐)-에탄올을 이용하여 상기 실시예 1과 같이 반응시키되 하기 표 6에서  
같은 반응 조건으로 실시하여, 하기 외위식 8의 스티렌을 제조하였다.

외위식 8)

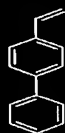


표 6]

상기 반응 조건에서의 para-페닐 스티렌 제조 결과

Run	알킬벤젠 (mmol)	p-톨루엔술폰산 (mol%)	톨루엔 (mL)	반응 농도 (M)	반응 온도 (°C)	작가 시간 (hr)	작가후 반응 시간 (hr)	수율 (%)
1	50	2	250	0.2	110	반가	0	70
2	50	4	250	0.2	110	1.1	0	93

상기 표 6의 결과와 같이, para-페닐 스티렌의 제조는 para-톨루엔술폰산을 많이 사용하였을 경우 높은 수율이 나타났다 (Run2).

## [실시에 7] 다양한 알킬 스티렌의 제조

상기 실시예 1 내지 6에서 얻은 스티렌계 유도체 제조 결과 벤젠 고리에 긴 알사슬 ( $C_6$  이상) 또는 sec-, tert-알킬이 도입된 1-알킬페닐-에탄올을 이용하여 다양한 합성을 시도하였으며 하기 표 7에서와 같은 반응 조건과 결과를 얻었다.

표 7]

상기 알킬 스티렌 제조 결과\*

Run	알킬기 종류	알킬벤젠 (mmol)	p-톨루엔술폰산 (mol%)	톨루엔 (mL)	작가 시간 (hr)	수율 (%)
1	para-n-Octyl	50	2	250	1.1	90
2	para-n-Decyl	50	2	250	1.1	94
3	para-n-Dodecyl	50	2	250	1.0	93
4	para-sec-Butyl	50	1.5	250	1.1	92
5	para-tert-Butyl	50	1.5	250	1.0	96
6	meta-Methyl	50	2	250	1.1	85
7	meta-Butyl	50	2	250	1.1	87

< \* 반응조건 > 반응농도: 0.2M, 반응온도: 110°C

상기 표 7의 결과와 같이, 벤젠 고리의 meta-위치에 치환기가 있는 경우에도 반응은 진행되었으나, 반응 수율은 para-위치에 치환기가 있는 경우보다 낮게 나타났다.

# [비교예 1] 화학식 3의 스티렌의 제조

Dean Stark trap이 설치된 two neck 플라스크에 1-페닐 에탄올과 적정량의 *para*-톨루엔술폰산을 톨루엔에 용해 녹이고 외부 가열을 통해 용액의 온도를 승온시  
연속시켰다.

이거 표 8에서와 같은 다양한 조건으로 반응 후, 설사에 1과 같은 방법으로 받  
을 종결하고 생성물을 정제하여 이거 화학식 3의 무색 투명한 스티렌을  
조여냈다.

## 화학식 3)



## 표 8)

표 8 비교예 1의 화학식 3의 합성 결과

온도 (℃)	1-페닐 에탄올 (g)	<i>para</i> -톨루엔술폰산 (g)	1-페닐 에탄올 (%)	반응물비 (%)	반응온도 (℃)	반응시간 (hr)	수율 (%)
80	5	0.1	5	0.1	85-110	1	0
80	5	0.1	5	0.1	85-110	2	0
80	5	0.2	5	0.2	85-110	2	0
80	5	0.3	5	0.3	85-110	2	4%
80	5	0.5	5	0.5	85-110	2	5%
80	5	0.5	5	0.5	85-110	0.5	0

참거 표 8의 결과와 같이, 일교율 출발물질과 *para*-톨루엔술폰산을 톨루엔에 용  
해하고 반응시킨 비교 실험에서는 설사에 1과는 달리 다양한 조건에서 모두 낮은  
율의 스티렌만이 얻어졌다.

#### 발명의 효과]

이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 의한 스티렌계 올레핀의 제조방법은 의약이나 천연물 합성 및 스티렌계 고분자의 단독 또는 공중합체 제조 등 다양한 분야에서 사용되는 스티렌계 올레핀의 제조시 발생하는 부생성물을 최소화하고, 다양한 환제가 도입된 스티렌계 올레핀을 제조함과 동시에 그 수율을 높일 수 있는 스티렌 올레핀의 제조방법을 제공하는 효과가 있는 유용한 발명인 것이다.

상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 뻔한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

특허청구범위]

청구항 1]

반응기에 촉매와 용매를 투입하고 승온시켜 환류 상태를 형성하는 환류 형성단

상기 환류 형성단계들 거친 반응기에 알코올 출발물질을 적가 깔대기 (dropping funnel)를 통해 적가하는 알코올 출발물질 적가단계;

상기 알코올 출발물질 적가들 통해 형성되는 물을 반응기로부터 제거하는 물 제거 단계; 및

상기 단계들을 통해 생성된 스티렌계 올레핀을 정제하는 정제단계;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.

청구항 2]

제 1 항에 있어서,

상기 촉매가 아세트산, 할로아세트산, 인산, 염산, 황산, 탄소수 1 내지 20의 킬솔론산, 아릴술폰산, 알킬아릴술폰산, 할로아릴술폰산, 알킬할로아릴술폰산, 알킬카르복실산, 아릴카르복실산, 할로알킬카르복실산, 할로아릴카르복실산 및 알킬할아릴카르복실산으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.



[구분 3]

제 1 항에 있어서,

상기 촉매가 알코올 중발응축에 대하여 0.1 내지 50몰 (mol)%인 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.

[구분 4]

제 1 항에 있어서,

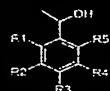
상기 용매가 탄소수 1 내지 20의 알칸, 시클로알칸, 이렌, 알킬이렌, 알로알칸, 알킬알로알칸, 알킬알로이렌으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.

[구분 5]

제 1 항에 있어서,

상기 알코올 중발응축이 하기 화학식 1의 물질인 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.

화학식 1



상기 R1, R2, R3, R4 및 R5는 동일식 내에서 각각 독립적으로 또는 동시에 수소, 알킬, 알킬렌, 히드록시기, 티오알킬, 아미노, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 시클로

킬기, 할로알킬기, 알킬실릴기, 실릴알킬기, 알콕시기, 알킬티오르기, 알킬아민기,  
소수 6 내지 40의 아릴기, 할로아릴기, 아릴알킬기, 알킬아릴기, 아릴실릴기, 실릴  
릴기, 아릴알킬실릴기, 아릴콕시기, 아릴티오르기 및 아릴아민기로 이루어진 군으  
부터 선택될 수 있다

궤구항 6]

제 1 항에 있어서,

상기 알코올 출발물질이 0.05 내지 10M인 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀

제조방법.

궤구항 7]

제 1 항에 있어서,

상기 환류 형성단계에서 반응 온도가 50 내지 250℃인 것을 특징으로 하는 스티

계 올레핀의 제조방법.

궤구항 8]

제 1 항에 있어서,

상기 알코올 출발물질 격기단계에서 최종 격기 시간이 0.1 내지 4시간인 것을

장으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.

궤구항 9]

제 1 항에 있어서,

상기 알코올 출발물질 격기단계에서 최종 격기 후 연장된 반응 시간이 4시간 이

인 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.

요구항 10]

제 1 항에 있어서,

상기 물 제거단계가 증류 방법 및/또는 건조제를 사용하는 방법으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.

요구항 11]

제 10 항에 있어서,

상기 건조제가 무수 황산마그네슘 ( $MgSO_4$ ), 무수 황산칼슘 ( $CaSO_4$ ), 무수 염화마그네슘 ( $MgCl_2$ ), 무수 염화칼슘 ( $CaCl_2$ ), 알루미늄 ( $Al_2O_3$ ) 및 실리카겔 ( $SiO_2$ )으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.

요구항 12]

제 1 항에 있어서,

상기 정제단계가 증류방법 및/또는 알루미늄 또는 실리카겔 판을 통과시키는 방법으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.

요구항 13]

제 12 항에 있어서,

상기 증류방법이 단순증류방법 및/또는 진공증류방법으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.

[구분 14]

제 12 항에 있어서,

상기 증류방법에서 온도가 100 내지 400℃인 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀 제조방법.

[구분 15]

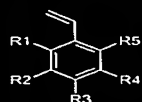
제 12 항에 있어서,

상기 증류방법에서 압력이 0.5 내지 10 기압인 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀 제조방법.

[구분 16]

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 의한 제조방법에 의하여 제조되는 하기 화학식 2의 화합물.

화학식 2



상기 R1, R2, R3, R4 및 R5는 동일식 내에서 각각 독립적으로 또는 동시에 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 테르티오, 아릴, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 시클로알킬, 알코알킬, 알킬알킬, 알릴알킬, 알콕시, 알킬테르티오, 알킬아릴, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 알코아릴, 아릴알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 알릴알킬, 알릴

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/002613

International filing date: 13 October 2004 (13.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR  
Number: 10-2003-0071139  
Filing date: 13 October 2003 (13.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 21 October 2004 (21.10.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse